

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) **Publication of Unexamined  
Patent Application (A)**

(11) Kokai number  
**S63-139057 (1988)**  
(43) Publication date: 10 June 1988

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> Identification symbol JPO file number  
C04B 35/58 102 J-7158-4G

Request for examination: Requested Number of inventions: 1 (3 pages total)

(54) Method for manufacturing silicon nitride base ceramic

(21) Application number: S61-285689 (1986)

(22) Application date: 28 November 1986

(72) Inventor: Akira YAMAKAWA

Itami Plant, Sumitomo Electric Industries, Ltd.

(72) Inventor: Masaya MIYAKE

1-1-1 Koya-kita, Itami-shi, Hyogo-ken, Japan

(71) Applicant: Sumitomo Electric Industries, Ltd.

Itami Plant, Sumitomo Electric Industries, Ltd.

(74) Representative: Katsunari NAKAMURA, Patent Attorney

1-1-1 Koya-kita, Itami-shi, Hyogo-ken, Japan

5-15 Kitahama, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka-fu, Japan  
(and 1 other)

**SPECIFICATION**

**1. TITLE OF THE INVENTION**

Method for manufacturing silicon nitride base ceramic

**2. CLAIMS**

What is claimed is:

**1. A method for manufacturing silicon nitride base ceramic wherein:**

no less than 80wt% silicon nitride powder, between 0.1 and 10wt% powder of an oxide of a IIIa group element, and alumina powder and aluminum nitride powder with a mutual molar ratio in the range of 0.5 to 2.0 and together comprising a total mass of 0.1 to 10wt% are mixed together;

this mixed powder is sintered in a non-oxidative atmosphere at a temperature between 1600 and 1850°C;

the sintered compact is hot isostatic pressed in a non-oxidative atmosphere at a temperature between 1600 and 2000°C and densified; and

the sintered compact is then heat-treated in a non-oxidative atmosphere at a temperature between 1200 and 1600°C.

**3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

**FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates to a method for manufacturing silicon nitride base ceramic that has excellent mechanical strength from room temperature to high temperatures.

**DESCRIPTION OF THE RELATED ART**

Because silicon nitride base ceramic is excellent in mechanical strength, as well as excellent in oxidation resistance and abrasion resistance, it is expected to become a new structural material.

However, because silicon nitride base ceramic has the disadvantage of the mechanical strength thereof becoming markedly reduced in high temperatures, the application thereof in high-temperature components etc. has not been possible.

Various efforts were thus made in order to improve the high-temperature strength of silicon nitride base ceramic. For example, a method wherein the grain boundary glass phase does not remain by means of using  $Al_2O_3$  as a sintering agent and adhering it to  $Si_3N_4$  in the final sintered compact, or a method that crystallizes the grain boundary glass layer by means of a heat treatment, have been proposed.

However, such conventional high-temperature strength improvement methods have the disadvantage of reducing room temperature strength in accordance with the reduction of the grain boundary glass phase, and it has been difficult to provide silicon nitride base ceramic that can stably maintain excellent strength from room temperature to high temperatures.

**PROBLEM TO BE RESOLVED BY THE INVENTION**

The present invention has taken such conventional problems into consideration, and aims to provide a method for manufacturing silicon nitride base ceramic that can stably maintain excellent strength from room temperature to high temperatures.

**MEANS FOR SOLVING THE PROBLEM**

The method for manufacturing silicon nitride base ceramic according to the present invention is characterized as follows: no less than 80wt% silicon nitride powder, between 0.1 and 10wt% powder of an oxide of a IIIa group element, and alumina powder and aluminum nitride powder with a mutual molar ratio in the range of 0.5 to 2.0 and together comprising a total mass of 0.1 to 10wt% are mixed together; this mixed powder is sintered in a non-oxidative

**BEST AVAILABLE COPY**

atmosphere at a temperature between 1600 and 1850°C; the sintered compact is hot isostatic pressed in a non-oxidative atmosphere at a temperature between 1600 and 2000°C and densified; and the sintered compact is then heat-treated in a non-oxidative atmosphere at a temperature between 1200 and 1600°C.

## OPERATION OF THE INVENTION

The reason the amount of silicon nitride powder is set at no less than 80wt% in the method for manufacturing silicon nitride base ceramic according to the present invention is because, if it is less than 80wt%, the properties of the silicon nitride base ceramic cannot be maintained due to a reduction in oxidation resistance and heat resistance.

Although  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ , etc. can be used as the oxide of a IIIa group element, these have no effect as a sintering agent if the added amount thereof is less than 0.1wt%, and there is a marked reduction in oxidation resistance and high-temperature strength if 10wt% is exceeded.

There are no improvement effects on high-temperature strength if the total amount of alumina powder and aluminum nitride powder is less than 0.1wt%, and there is a marked reduction in high-temperature strength if 10wt% is exceeded. Further, although it is preferable to use equimolar alumina powder and aluminum nitride powder, silicon nitride base ceramic with good properties can be obtained if the mutual molar ratio thereof is in the range of 0.5 to 2.0. Furthermore, desirable effects can be obtained if a polytype containing aluminum nitride and silicon oxide is used to stabilize the composition.

In the method according to the present invention, the powder mixture containing each of the powders described above is sintered in a vacuum or non-oxidative atmosphere such as nitrogen gas or argon gas at the typical temperature of between 1600 and 1850°C for 30 minutes or longer, preferably for 120 minutes or longer, in order to prevent the oxidation of the silicon nitride. The obtained sintered compact is then hot isostatic pressed in a non-oxidative atmosphere at a temperature between 1600 and 2000°C and densified. The hot isostatic pressing is preferably carried out in a nitrogen-containing gas with a pressure of 100atm or higher for 30 minutes or longer. Lastly, the densified sintered compact is heat treated in a non-oxidative atmosphere at a temperature between 1200 and 1600°C for preferably 60 minutes or longer, causing the undercrystallized grain boundary phase to become crystallized.

Silicon nitride base ceramic manufactured in this way has a vacancy rate of 20% or lower, and exhibits the excellent property of a deflection strength of 80kg/mm<sup>2</sup> at room temperature and 70kg/mm<sup>2</sup> at high temperatures (1200°C).

## WORKING EXAMPLES

### Working Example 1

$Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  or  $Gd_2O_3$  powder (purity: 99.9%; average particle diameter: 0.5μm) as the IIIa group element oxide,  $\alpha-Al_2O_3$  powder (average particle diameter: 0.5 μm) and AlN powder (purity: 99%;

average particle diameter: 1.0μm) were added to  $\alpha-Si_3N_4$  powder (average particle diameter: 0.5μm) in the formulations shown in Table 1, and then mixed together with a pole mill for 3 days.

The mixed powder was then sintered in nitrogen gas at 4atm for 2 hours at a temperature of 1800°C. The obtained sintered compact was then further hot isostatic pressed in nitrogen gas at 1000atm for 1 hour at a temperature of 1800°C, then heat-treated in nitrogen gas for 10 hours at a temperature of 1400°C.

The density (%) and flexural strength (kg/mm<sup>2</sup>) of the obtained  $Si_3N_4$  base ceramic at room temperature and at high temperatures (1200°C) were measured, the results of which are shown in Table 1.

Table 1

Sample No.	Added substances (wt%)				Density (%)	Strength	
	$Y_2O_3$ etc.	$Al_2O_3$	AlN			Room temp.	1200 °C
1	$Y_2O_3$	5.0	5.0	2.1	99	100	90
2*	$Y_2O_3$	15.0	5.0	2.1	99	90	40
3*	$Y_2O_3$	5.0	15.0	6.3	97	85	45
4*	$Y_2O_3$	5.0	5.0	0	99	110	35
5*	$Y_2O_3$	5.0	5.0	5.0	96	55	40
6	$Y_2O_3$	2.0	5.0	2.1	99	115	85
7	$Gd_2O_3$	5.0	5.0	2.1	99	110	95
8	$CeO_2$	5.0	5.0	2.1	99	110	90

Note: \* indicates a comparative example

### Working Example 2

Sample No. 1 from Table 1 was sintered, hot isostatic pressed (HIP), and heat-treated under the various conditions shown in Table 2. The quality of each sintered compact after heat treatment was measured in the same manner used for working example 1, the results of which are shown in Table 2.

Table 2

Sample No.	Treatment conditions			Density (%)	Strength	
	Sintering (°C×h×atm)	HIP (°C×h×atm)	Heat treatment (°C×h)		Room temp.	1200 °C
10*	1800×1×4	1800×1×1000	None	99	105	45
11*	1800×1×4	1800×1×1000	1100×10	99	100	40
12*	1800×1×4	1800×1×1000	1650×10	98	85	35
13	1800×1×4	1800×1×1000	1400×2	99	120	85
14	1700×1×4	1800×1×1000	1400×10	99	110	85
15*	1550×1×4	1800×1×1000	1400×10	94	60	40
16*	1900×1×4	1800×1×1000	1400×10	96	65	50
17*	1800×1×4	1550×1×1000	1400×10	97	75	50
18	1800×1×4	1800×1×200	1400×10	99	105	75
19	1800×1×4	1800×1×200	1250×10	99	100	85

Note: \* indicates a comparative example

## EFFECT OF THE INVENTION

According to the present invention, silicon nitride base ceramic that can stably maintain excellent strength from room temperature to high temperatures can be provided.

## AMENDMENT OF PROCEEDINGS

24 August 1987

Director-General of the Patent Office: Kunio OGAWA

## 1. Case identification

1986 Patent Application 285689

## 2. Title of the invention

Method for manufacturing silicon nitride base ceramic

## 3. Person filing amendment

Relationship to case: Patent applicant

Name or appellation: Sumitomo Electric Industries, Ltd. (213)

Address: 5-15 Kitahama, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka-fu, Japan

## 4. Representative

Name: Katsunari NAKAMURA, Patent Attorney (6177) (and 1 other)

Address: 1-12-15 Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan (Shinjuku Toyo Building)

Telephone: 356-0775

## 5. Date of amendment directive

## 6. Number of inventions added by the amendment

## 7. Parts amended

## Detailed Description of the Invention in the Specification

## 8. Content of the amendment

In the fourth paragraph of Operation of the Invention, the following is to be added after "The hot isostatic pressing is preferably carried out in a nitrogen-containing gas with a pressure of 100 or higher for 30 minutes or longer."

"Densification of the present composition is difficult if hot isostatic pressing is not carried out, and hot isostatic pressing is an essential requirement of the present invention."

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-139057

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 35/58

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

J-7158-4G

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月10日

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 窒化ケイ素質セラミックスの製造法

⑰ 特 願 昭61-285689

⑱ 出 願 昭61(1986)11月28日

⑲ 発 明 者 山 川 晃 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 三 宅 雅 也 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中村 勝成 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒化ケイ素質セラミックスの製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 80重量%以上の窒化ケイ素粉末と、0.1～10重量%のⅢA族元素の酸化物粉末と、合計量が0.1～10重量%で互いのモル比が0.5～2.0の範囲内のアルミナ粉末及び窒化アルミニウム粉末とを混合し、この混合粉末を非酸化性雰囲気中において1600～1850℃で焼結し、焼結体を非酸化性雰囲気中において1600～2000℃で熱間静水圧プレスして緻密化し、その後非酸化性雰囲気中において1200～1600℃で熱処理することを特徴とする窒化ケイ素質セラミックスの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、常温から高温まで優れた機械的強度を有する窒化ケイ素質セラミックスの製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

窒化ケイ素質セラミックスは機械的強度が優れており、耐酸化性及び耐摩耗性にも優れているため、新しい構造部材として期待されている。

しかし、窒化ケイ素質セラミックスは高温において機械的強度が著しく低下する欠点があるため、高温部材等の用途には応用できなかった。

そこで、窒化ケイ素質セラミックスの高温強度を改善する各種の試みがなされている。例えば、焼結助剤として $Al_2O_3$ を用い最終焼結体中でこれを $Si_3N_4$ に固溶させることにより、粒界ガラス相を残さない方法、あるいは粒界ガラス層を熱処理により結晶化する方法等が提案されている。

しかるに、このような従来の高温強度改善方法では、粒界ガラス相の減少に伴なつて逆に常温強度が低下する欠点があり、常温から高温まで優れた強度を安定して維持し得る窒化ケイ素質セラミックスを提供することは困難であつた。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、かかる従来の事情に鑑み、常温から

高温まで優れた強度を安定して維持し得る窒化ケイ素質セラミックスの製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の窒化ケイ素質セラミックスの製造方法は、80重量%以上の窒化ケイ素粉末と、0.1～10重量%のⅢa族元素の酸化物粉末と、合計量が0.1～10重量%で互いのモル比が0.5～2.0の範囲内のアルミナ粉末及び窒化アルミニウム粉末とを混合し、この混合粉末を非酸化性雰囲気中において1600～1850℃で焼結し、焼結体を非酸化性雰囲気中において1600～2000℃で熱間静水圧プレスして緻密化し、その後非酸化性雰囲気中において1200～1600℃で熱処理することとを特徴とする。

〔作用〕

本発明の窒化ケイ素質セラミックスの製造方法において、窒化ケイ素粉末を80重量%以上とする理由は、80重量%未満では耐酸化性及び耐熱性の低下により窒化ケイ素質セラミックスとしての

特性が維持できないからである。

Ⅲa族元素の酸化物としては、 $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 等を使用できるが、その添加量が0.1重量%未満では焼結助剤としての効果がなく、10重量%を超えると耐酸化性及び高温強度の低下が著しい。

アルミナ粉末及び窒化アルミニウム粉末は、合計量が0.1重量%未満では高温強度の改善効果がなく、10重量%を超えると高温強度が著しく低下する。また、アルミナ粉末と窒化アルミニウム粉末とは等モル数で用いるのが望ましいが、互いのモル比が0.5～2.0の範囲内であれば良好な特性の窒化ケイ素質セラミックスが得られる。更に、窒化アルミニウムとして酸化ケイ素を含有したポリタイプを用いることも組成を安定させて、好ましい結果が得られる。

本発明の方法では、上記した各粉末を混合した混合粉末を窒化ケイ素の酸化を防ぐために真空、窒素ガス又はアルゴンガスなどの非酸化性雰囲気中において通常のごとく1600～1850℃で30分以上、好ましくは120分以上焼結する。得られ

た焼結体は非酸化性雰囲気中で1600～2000℃で熱間静水圧プレスして緻密化する。熱間静水圧プレスは、好ましくは100気圧以上の窒素含有ガスで30分以上行なう。最後に、緻密質焼結体を非酸化性雰囲気中において1200～1600℃で好ましくは60分以上の熱処理をすることにより、結晶化の遅れた粒界相が結晶化される。

かくして製造された窒化ケイ素質セラミックスは空孔率が2%以下であつて、常温での抗折強度が80 kg/cm<sup>2</sup>以上及び高温(1200℃)での抗折強度が70 kg/cm<sup>2</sup>以上と優れた特性を示す。

〔実施例〕

実施例1

$\alpha$ 型 $Si_3N_4$ 粉末(平均粒径0.5  $\mu m$ )に、Ⅲa族酸化物として $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 又は $Gd_2O_3$ 粉末(純度99.9%、平均粒径0.5  $\mu m$ )、 $\alpha$ 型 $Al_2O_3$ 粉末(平均粒径0.5  $\mu m$ )及び $AlN$ 粉末(純度99%、平均粒径1.0  $\mu m$ )を第1表に示す配合で添加し、ボールミルで3日間混合した。

混合粉末を4気圧の窒素ガス中で1800℃で2

時間焼結した。得られた焼結体を更に1000気圧の窒素ガス中で1800℃で1時間の熱間静水圧プレスを行ない、次に窒素ガス中において1400℃で10時間熱処理した。

得られた $Si_3N_4$ 質セラミックスの密度(%)、室温及び高温(1200℃)での曲げ強度(kg/cm<sup>2</sup>)を測定し、結果を第1表に示した。

第1表

試料 No	添 加 物 (wt%)				密度 (%)	強 度	
	$Y_2O_3$ 等			$Al_2O_3$   $AlN$		室温	1200℃
1	$Y_2O_3$	5.0	5.0	2.1	99	100	90
2*	"	15.0	5.0	2.1	99	90	40
3*	"	5.0	15.0	6.3	97	85	45
4*	"	5.0	5.0	0	99	110	35
5*	"	5.0	5.0	5.0	96	55	40
6	"	2.0	5.0	2.1	99	115	85
7	$Gd_2O_3$	5.0	5.0	2.1	99	110	95
8	$CeO_2$	5.0	5.0	2.1	99	110	90

(注) \*印は比較例である。

実施例2

実施例1の第1表No1の試料を、第2表に示す条件で各々焼結、熱間静水圧プレス(HIP)及び

## 手続補正書

昭和62年8月24日

熱処理した。熱処理後の各焼結体の特性を実施例

1 同様に測定して第2表に合せて表示した。

第2表

試料 No	処 理 条 件			密度 (%)	強 度	
	焼 結 (℃×h×atm)	H I P (℃×h×atm)	熱処理 (℃×h)		室 温	1200℃
10*	1800×1×4	1800×1×1000	なし	99	105	45
11*	“	“	1100×10	99	100	40
12*	“	“	1650×10	98	85	35
13	“	“	1400×2	99	120	85
14	1700×1×4	“	1400×10	99	110	85
15*	1550×1×4	“	“	94	60	40
16*	1900×1×4	“	“	96	65	50
17*	1800×1×4	1550×1×1000	“	97	75	50
18	“	1800×1×200	“	99	105	75
19	“	“	1250×10	99	100	85

(注) \*印は比較例である。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、常温から高温まで優れた強度を安定して維持し得る窒化ケイ素質セラミックスを提供することができる。

明細書の第5頁第4行目の

「30分以上行なう。」の次に下記の文を追加する。

「熱間静水圧プレスを経なければ本組成での緻密化は困難であり、熱間静水圧プレスは本願発明の不可欠の要件である。」

特許庁長官 小川邦夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第285689号

## 2. 発明の名称 窒化ケイ素質セラミックスの製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

氏 名 (名称) (213) 住友電気工業株式会社

## 4. 代理人

住 所 東京都新宿区新宿1丁目12-15

(新宿東洋ビル) 電話356-0

氏 名 (6177) 弁理士 中村勝 (成外1名)

## 5. 補正命令の日付

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 8. 補正の内容

方式  
審査

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**